

204-292

AU 112 47311

JA 0134792

NOV 1976

F3

ORIGINAL

105038/06	E35 J03	KOGY 14 07 75	E(31-A) J(3-B)
IND RES INST OF JAPAN (YOKO)	14 07 75 JA 085976 (21112) C25b-01/04	*J5 3134-792	125
Hydrogen generation appts. comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water			
<p>Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK.</p> <p>Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolyzing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for H<sub>2</sub> at one end, and a tubular anode with an entrance for H<sub>2</sub> at one end, and an exit for excess H<sub>2</sub> at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component.</p> <p>When water is electrolyzed in this appts. an excess of ordinary H<sub>2</sub> w.r.t. H<sub>2</sub> produced cathode is introduced from the entrance for H<sub>2</sub> and reacted with O<sub>2</sub> which is produced from the water. The excess H<sub>2</sub> is then let out through the exit for excess H<sub>2</sub>.</p> <p>The amt. of the H<sub>2</sub> produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis.</p> <p>(50055)</p>			
			J53134792

both electrodes  
are of Pd

COPY

特許庁

特許出願公開

公開特許公報

昭53-134792

51 Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 25 B 1/01

識別記号

51 日本分類  
14 C 111  
11 C 2

特許庁整理番号  
7059-41  
7059-11

公開 昭和53年(1978)11月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

超超高純度加水氷の発生方法及び発生装置

特 願 昭50-85976

出 願 昭50(1975)7月14日

発 明 者 田村孝章

三鷹市北野2-5-7

発 出 願 人 田村孝章

三鷹市北野2-5-7

出 願 人 財団法人工業開発研究所  
東京都中央区新洲2の1の7  
東京科学精機株式会社  
東京都大田区久が原4の3の10

代 理 人 海理士 藤川五郎 外1名

明 細 書

加水氷の発生装置

1. 発明の名称

超超高純度加水氷の発生方法及び発生装置

2. 発明の要旨

(1) バラウム金属を主成分とし、一極に氷室  
透過口を有する管状構造と、バラウム金属  
を主成分とし、一極に氷室導入口、他極に過  
熱氷室放出口を有する管状構造との組合せを  
用いて氷を電解し、その前後で発生した氷  
室の量より過熱過剰の氷室を前記氷室導入口  
から導入し、過剰の氷室を氷室放出口から放  
出すことを特徴とする超超高純度加水氷の  
発生方法。

(2) バラウム金属を主成分とし、一極に氷室  
透過口を有する管状構造と、バラウム金属  
を主成分とし、一極に氷室導入口、他極に過  
熱氷室放出口を有する管状構造とが電解槽内に  
設置されていることを特徴とする超超高純度

3. 発明の詳細な説明

本発明は氷を電解することにより、任意の場  
所で必要の圧力、所望の量の超超高純度氷を電  
解しての方法及び発生装置に関する。

超超高純度氷は、ガスクロマトグラフィーを  
けるヘリウムガスとして、超超高純度水素と  
して用途の広い氷室を極度の高純度氷室イオン  
極度の氷室を、及び無酸素の超超高純度ガス  
除去法において不活性ガスに混合するための氷  
室液として広範な用途を有している。

従来、このような用途に使用する少量の超  
超高純度氷室としては手として通常の電解法に  
よって得られた不純物を除去する氷室  
ガスを同様に再処理し、使用に際して任  
意調整して得る方法により得られ  
たものが用いられていた。しかしながらその純度  
は超超高純度であり、超超高純度使用  
目的の氷室として不足するものでなかつた。

その上での害は甚く、大きい害を及ぼすおそれはないという実情があるばかりでなく、不利の水素ガスと水による腐食の危険も避けられなかった。

使用場所での部品の水を溶解する方法は水に溶解して水を蒸発、凝集、乾燥器等が水素ガス中に投入しているから上記使用目的に適した高純度の水を得るためには適しない（以下高純水素ガスと略称）。

亦、パラジウム合金が結晶質で水素ガスのみを選択的に透過させ、他の炭素質物質はほとんど完全に透過させることがないという特性を利用して、日本発明の方法で得られるなま不純物を含有する水素ガスを圧縮後で脱気（通常5—10気圧）した後、この鋼を透過させる方法も提案されている。この方法によればなま不純物も高純度圧縮法でも不純物を抽出しえないほど高純度の水素ガス（フイブナイン以上）を安んずることが出来るが、原料として使用する高純度水素ガスの圧力より高い圧力の純

水素を生成せねばならぬ。それ故に高純水素を加工するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型になるばかりでなく、その部品の水素の使用量も過剰調となることが前提であり、また腐食の危険も回避できない。

最近、J・E・イー・ラブロッグ（J. E. Lovelock）等は、パラジウム合金を主成分とする一層を閉じた管状容器と一層を閉じたパラジウム合金製管状容器とを前後として使用し、苛性カリ及び水酸化ナトリウム等少量の水を投入した水を溶解とした結晶の電解液（160—250℃）を使用して水を溶解し、管状容器の内法に集った水素ガスを高純度高圧クロマトグラフ分析用のキャリアーガスとして使用したのち使用後の水素ガスを別途に排出することなしに高純度管状容器に再び水を投入して（Anaist. Chem.）42巻9号、1970年8月、969頁参照）。この方法では、電解液に比較した量の結晶質水素ガスが得られる。そして適

### (3)

際にもどされた水素は管状容器全体から管状に抜き、その部を電解液より発生した酸素と反応して水になるから、水の純度は水に高純なかつ高純度の電解液に高純水を供給するという状態を要する必要がある。

しかしながら、この方法は水素ガスが抽出されることのない結晶質管状クロマトグラフ分析機に適用できない。即ち水素ガスを消費する装置と水素ガスを使用する装置との間の水素と水素ガスとを使用する目的は、高純より高純し消費された水素と水とに応じて、水を補給しなければならず、しかもその補給を容易に出来なければならぬのである。ところで高純の水素と水との水の補給は腐食の危険があるのみならず高純の水素と水素ガスの使用量に比べて自動的に投入することを可能ならしめるような装置が必要となる。しかしながら、このような装置は現在、未だ開発されておらず、従つて、水素供給側の用途へのこの方法の適用は工業的な見地も全く欠けていない。

### (4)

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら高純かつ安全に結晶質高純水素を発生せしめる方法を開発すべく種々研究を進めた結果、その部品の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをパラジウム管を用いた電解液の管状容器に投入し、過剰分を系列に抽出することになり、簡単にかつ安全に、コンパクトな装置で高純度高圧水素を発生させることができ、しかも電解液を制御するだけで、高純の水素を自動的に発生せしめることを見出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、パラジウム合金を主成分とし一層に水素透過口を有する管状容器と、パラジウム合金を主成分とし、一層に水素透過口、内法に高純水素透過口を有する管状容器とを電解液内に設置されていることを特徴とする。

本発明の方法は、この水素発生装置を使用して水素を抽出し、高純高圧の水素を発生せしめること

水は其の奥に於て見出し水は其の奥より川の  
 内流の水と別れ低地から其奥に於ける水  
 流より其の水を導入口へ導入口、是れ見出し水  
 流と云はせしめて水に流へたの地層の水  
 は水は其の奥から其奥に於ける水と別れ  
 其の奥に於ける水と云はせしめて水に流

入浴人口より出入する過剰水流量は、貯水設備に貯められ池田の水流量よりも多いが、生活排水の使用を軽減し給水方式、基礎排水での汚水の電解処理で発生する水素ガス発生物を有する水素水を使用する。即ち、海入した水素水は、水質、水硬度であり必要ならば、水素水の脱塩を講ずる必要があるが、物量、水処理設備等の設備を含まない貯水設備より、無害結晶水は、脱塩、脱塩、脱炭酸ガス、不溶性ガス、水質、水硬度の脱炭酸処理、過剰の水電解処理で発生する水素水は、貯水設備は、何れも無害の発生物が電解処理で発生する水素水を貯蔵することはない。また、水素水の貯蔵は貯蔵タンクで充分である。

## ( 7 )

、炭出口も有する。この施設は及び炭坑では、  
赤鉄石に採得されて、炭酸鉄を減した炭素相  
で炭に還元される。炭酸鉄はヒーターで加  
熱して、所定温度に加熱される。

伊豆山側で、水取の出入口に設置の水ガスを  
 を導入する。その一部は直接貯水庫に搬送し  
 て、貯水庫の貯水に充当し、その設備損  
 耗による水取と搬送に水取にのり貯水庫の  
 水を必要に一致供給することである。従つ  
 てその方法では水を補充する必要はない  
 からの設備が完成するのみからして、経済的  
 である。それと、送水する水ガスをば  
 臨時送電設備の補助で自由に調節すること、庄  
 田にばこれら二つの設備の完成が重要とし  
 なければならぬを要する。中記することとが  
 である。また、水ガスを直接庄田にば用  
 途にもその使用すること。即ち庄田は送水  
 1500、内径φ1500程度のポンプを使う  
 ためのポンプ、内径φ1500程度のポンプも可成り  
 である。

特別期53—13479213  
 したがって、この全量を水に電入るのには充分な量。  
 即ち、船機より発生した水素の量より積分過剰  
 な位であれば足りる。

本剤用の水溶液を蒸気加熱する装置は、パラ  
ソウム合金、銅又はパラソウム75%と銅又は金  
25%の合金から成る鋼管であり、通流管中に  
1寸又はそれ以上の管径に設置することが出来る。  
管長としては、換熱ブルカリ、銅又は水酸化  
リチウム67.5%、水酸化リチウム100%及び水  
22.5%より成る溶液を使用する。管長は  
160〜250cmの範囲で実施する。

本発明方法によれば、結晶成長速度が速く、  
フアラナイーの圧縮に因つて発生する。

次に、図面に基づいて本発明を詳述する。

第1図及び第2図において、パラジウム金属を主成分とする管状膜2は、その一端が密封されており、短管3は、種々純度水素使用装置4を供給する次の水素送出口5を有する。パラジウム金属を主成分とする管状膜2は、その一端に通常水素導入口6、短管3の他端を

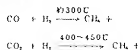
( 6 )

水素が入口より導入されて通常の火素のうち、過剰の水素及び不純物は、過剰水素出口口から系外に放出され廃熱に導く。又は水素分が多いたまは、着火燃焼させて廃棄化することができよう。

水素導入により導入した過剰水素は、図2の  
Aに示すように、白金細孔10分径に水素に透過  
性（つまり水素透過係数 $\times$ 水素分圧）により  
なる過剰の水素濃度分布を使用して発生せよとの  
水素に供給である。この発生した過剰の水素を  
水素供給により、白金細孔10分径の水素導  
入管に流入し、延焼管で4分径の延焼管  
に流入。この延焼管に、延焼の過剰水素は延焼  
水素供給で、延焼の過剰水素（図2のC）に  
なり、延焼の過剰水素が燃料としての水の供給  
を行う。Cのように延焼の過剰水素に、本発明  
の延焼水素にまで還元して過剰延焼水素が燃  
焼し、その過剰延焼水素も延焼水素にも使用す  
る必要がない。延焼水素全体としても僅かにフ  
ロハクともなるので全体としても延焼水素の

用方法への利便性も容易である。

本発明方法によれば、電解槽装置を制御するだけで、均等濃度の水素の量を供給できるので、塩化水の自動制御とは異なり自由に在在地の塩化水素ガス内含有量の時間的変化が大きい場合に迅速に利用できる。その一例として、第2図に水素発生イオン抽出器を用いたガスクロマトグラフ装置に接続する様子を示した。本発明方法により発生させた高純度高圧水素は、水素透過口4より水素ヘッダー16を経て、サンプラー17に送られ、分析試料と共に分極カラム18に導入される。そして水素発生イオン抽出器の前後に蛍光検出カラム19を配置していくと、従来の水素発生イオン抽出器では測定できなかったCOやCO<sub>2</sub>が下記反応によりCH<sub>4</sub>に変換されて、測定可能となる。



(11)

また電解槽装置は圧力容器である。よって水素は高圧状態であり、半導体検出器では容易に配管でき、水分含有量は百万分の一以下であった。1) 500556、特々の高純度水素(純度4A)で検出したとしても、安定一様な濃度の高圧の水素生成は認められなかった。

#### 1. 図の簡単な説明

第1図は、本発明の水素発生装置の一例の断面を示す図面、第2図は、本発明の水素発生装置を用いた水素発生及びガスクロマトグラフと結合した応用を示す水素発生装置である。

- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1…電解槽     | 2…電解槽     |
| 3, 12…塩化水 | 4…水素出口    |
| 5…水素入口    | 6…高圧水素出口  |
| 7, 13…塩化水 | 10…水素ヘッダー |
| 11…サンプラー  | 18…分極カラム  |

氏名 井上 沙 田 五 郎  
(特許名)

(12)

次に、実施例を以て本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

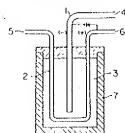
#### 実施例1

パラジウム75%及び白金5%より成り、一辺が10mmの正方形の電極15mm、厚さ1.2mm、長さ30mmの正方形の電極と、同じく正方形の電極と、同じく正方形の電極の形状を用いた。KOH 6.25g、LiOH 1.00g、及び水22.5gより成る電解液を入れたポリイソブレン製電解槽に、電極と電極との1つを2~3mmの間隔で、ポリイソブレン製電極に固定して、設置した。

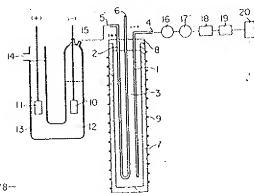
このように構成した水素発生装置を外部のシーマで加熱して約200℃に保持した。電解槽の水素入口より、貯圧容器に充填された水素の水素を50~60%/分の割合で導入し、その高圧水素は不純物の影響を減らすため、高圧、高圧及び高圧ガスを1~10%導入して高圧を行なった。電極電圧約1Aで電解を行なったところ、電極電圧約7~8%/分程度で水素が発生し

(12)

第1図



第2図



特 許 審 査 書

昭和50年2月7日

特許庁長官 尾 崎 武 雄

1. 事件の表示 昭和50年2月17日第174号
2. 発明の名称  
通気調整用近未来の発生方法及び発生装置

3. 発明者である

事件との関係 : 特許代理人

住所 東京都三宅市北野2-5-2

氏名 田 村 孝 雄

4. 代理人

住所 東京都渋谷区神宮前2-2-59-412

電話 (402) 9080

氏名 岸雄士(4554) 田 川 五

岸雄士(4403) 田 川 誠

5. 発明の目的

目 的

6. 発明の概要

特許書の発明の記載を説明の補

-1-

メタン、水素ガスの燃焼反応をモニターが記録され、不純物ピークは認められなかった。  
装置の不純物発生は、通気調整装置の付加で消滅し、安定した。』

特開昭53-134792(記)

2. 発明の概要

- 1) 特許第134792号と7行との関係下記の記載を添付する。

2) 発明の2

実態第1と同じ水素発生器を使用して、第2段に示したように通気調整装置及びガスフローメーターを接続した。通気調整装置13Kは、500000Kの圧力を発生装置として使用し、白金電極を生成した。

通気調整装置、電解装置5Aで電解を行ない、不純物発生ガスの5.5ml/分を発生させる装置を導入し、パラジウム白金電極を2K導入した。

電解装置内の電解液は、電解装置5Aで電解し、生成した水素を2.1ml/分を発生させる。この水素ガスをメタノールガスとして、通気調整装置及びメタンを含む発生装置を付設し、分岐カラムとして長さ1mの活性炭を充填した分岐カラムを用いて、ガスフローメーターを行なうところ、一度化装置。

-2-

-3-

-479-